

**PATTERN FORMATION BY DRY ETCHING**

Patent Number: JP60219748  
Publication date: 1985-11-02  
Inventor(s): TANAKA KAZUHIRO; others: 02  
Applicant(s): MITSUBISHI DENKI KK  
Requested Patent: JP60219748  
Application Number: JP19840077023 19840416  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L21/302; C23F1/00  
EC Classification:  
Equivalents: JP1679715C, JP3043777B

**Abstract**

**PURPOSE:** To form an etched film of fine pattern with good accuracy by a method wherein a required amount of organic fluorine series halocarbon is added to a mixed gas of oxygen with organic chlorine series halocarbon.  
**CONSTITUTION:** A Cr film 2a is formed under a resist OEBR-100 film 3a by etching a Cr film 2, using the film 3a as a mask, with the plasma of the mixed gas in which CCl<sub>4</sub>, organic chlorine series halocarbon, and carbon tetrafluoride (CF<sub>4</sub>), its organic fluorine series halocarbon, have been mixed at a volume ratio of 19(O<sub>2</sub>):5(CCl<sub>4</sub>):3(CF<sub>4</sub>). Then, the etching speed to the etched film produced by the plasma of the mixed gas with the addition of a required amount of organic fluorine series halocarbon becomes larger than that without the addition thereof.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-219748

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月2日

H 01 L 21/302  
C 23 F 1/00

F-8223-5F  
7011-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ドライエッチングによるパターンの形成方法

⑯ 特 願 昭59-77023

⑰ 出 願 昭59(1984)4月16日

⑱ 発 明 者 田 中 和 裕 伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機株式会社北伊丹製作所内

⑲ 発 明 者 渡 壁 弥 一 郎 伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機株式会社エル・エス・アイ研究所内

⑳ 発 明 者 鈴 木 淑 希 伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機株式会社エル・エス・アイ研究所内

㉑ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

㉒ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

ドライエッチングによるパターンの形成方法

### 2. 特許請求の範囲

(1) 基板の主面上に形成され酸素ラジカルおよび塩素ラジカルとの反応によつてエッチング可能な材料からなる被エッチング膜の所定パターンの部分の表面上にレジスト膜を形成し、このレジスト膜をマスクとして上記被エッチング膜に酸素および有機塩素系ハロカーボンの混合ガスのプラズマ中におけるエッチングを施し、上記所定パターンを有する被エッチング膜を形成する方法において、上記酸素および有機塩素系ハロカーボンの混合ガスに所定量の有機フッ素系ハロカーボンを添加することを特徴とするドライエッチングによるパターンの形成方法。

(2) 有機塩素系ハロカーボンが四塩化炭素であり、有機フッ素系ハロカーボンが四フッ化炭素であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のドライエッチングによるパターンの形成方法。

(3) 被エッチング膜が金属クロム膜であること  
を特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載のドライエッチングによるパターンの形成方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔発明の技術分野〕

この発明は半導体集積回路装置(IC)などの半導体基板またはフォトリソマスク用基板の主面上に形成された金属膜などの被エッチング膜のパターンをドライエッチングによつて形成する方法に関するものである。

#### 〔従来技術〕

ICなどの半導体装置やフォトリソマスクを製造する際に、これらの基板の主面上に形成された金属膜などの被エッチング膜の微細パターンを形成するためには、写真製版技術は不可欠である。最近、電子ビーム露光装置またはX線露光装置とリアクティブイオンエッチング(RIE)装置などのドライエッチング装置とを用いる写真製版技術が研究され実用化されている。

以下、フォトマスクを製造する方法を例にとり説明する。

第1図(A)~(D)はフォトマスクの従来の製造方法の一例の主要段階における状態を示す断面図である。

まず、第1図(A)に示すように、ガラス基板(1)の主面上に蒸着装置を用いて600Å程度の膜厚を有する金属クロム(Cr)膜(2)を形成し、このCr膜(2)の表面上にスピナーなどの塗布装置を用いて4000Å程度の膜厚を有する電子ビーム用のレジストOEBR-100(東京応化社商品名)膜(3)を形成し、しかるのち170℃程度の温度で約20分間のベーキングを行う。

次に、第1図(B)に示すように、Cr膜(2)の所定パターンに形成される部分に対応するレジストOEBR-100膜(3)の部分に電子ビーム露光装置を用いて図示矢印の方向から $5 \times 10^{-6}$ クーロン(C)/cm<sup>2</sup>程度のドーズ量の電子ビームを照射する。

次に、第1図(C)に示すように、メチルエチルケトン(MEK)6量に対してエタノール1量の割合で

混合した現像液を用いてレジストOEBR-100膜(3)の電子ビームが照射されていない部分を除去してCr膜(2)の表面上に上記所定パターンを有するレジストOEBR-100膜(3a)を残す。次いで、レジストOEBR-100膜(3a)をリンスし乾燥する。

次に、第1図(D)に示すように、レジストOEBR-100膜(3a)をマスクとして、Cr膜(2)にRIE装置などのドライエッチング装置を用いて酸素(O<sub>2</sub>)と四塩化炭素(CCl<sub>4</sub>)との混合ガスのプラズマによるエッチングを施してレジストOEBR-100膜(3a)の下に上記所定パターンを有するCr膜(2a)を形成する。このとき、O<sub>2</sub>およびCCl<sub>4</sub>の混合ガスの圧力は0.2Torr程度に設定されており、ガラス基板(1)の温度は20℃程度に設定されている。

このO<sub>2</sub>およびCCl<sub>4</sub>の混合ガスのプラズマによるCr膜(2)へのエッチングの機構は、この混合ガスのプラズマ中に生成する酸素ラジカル(O<sup>•</sup>)および塩素ラジカル(CCl<sub>3</sub><sup>•</sup>)とCr膜(2)との間に、下記反応式の反応が生ずることによるものと考えられている。



このO<sub>2</sub>およびCCl<sub>4</sub>の混合ガスのプラズマによるCr膜(2)へのエッチング速度は、O<sub>2</sub>とCCl<sub>4</sub>との混合比(体積比)が19(O<sub>2</sub>):5(CCl<sub>4</sub>)であるときに最大になり、ガラス基板(1)すなわちCr膜(2)の温度が20℃である場合には30Å/min.程度である。従つて、600Å程度の膜厚を有するCr膜(2)をエッチングするのに必要な時間は約20分である。最後に、第1図(D)に示すように、レジストOEBR-100膜(3a)を除去すると、ガラス基板(1)の主面上に上記所定パターンを有するCr膜(2a)が形成されたこの従来例の方法になるフォトマスクが得られる。

ところで、この従来例の方法では、レジストOEBR-100膜(3a)がO<sub>2</sub>およびCCl<sub>4</sub>の混合ガスのプラズマに対する耐性が悪いので、レジストOEBR-100膜(3a)の膜厚りが大きく、微細パターンのCr膜(2a)を精度よく形成することが容易ではないという欠点があつた。また、Cr膜(2)へのエッチング時間が約20分であるので、パッチ処理が

容易なウエットエッチングに比べて生産性が悪いという欠点もあつた。

#### 〔発明の概要〕

この発明は、上述の欠点を除去する目的でなされたもので、基板の主面上に形成され酸素ラジカルおよび塩素ラジカルとの反応によつてエッチング可能な材料からなる被エッチング膜の所定パターンの部分の表面上にレジスト膜を形成し、このレジスト膜をマスクとして被エッチング膜に酸素および有機塩素系ハロカーボンの混合ガスのプラズマ中におけるエッチングを施し、上記所定パターンを有する被エッチング膜を形成する方法において、酸素および有機塩素系ハロカーボンの混合ガスに所定量の有機フッ素系ハロカーボンを添加することによつて、微細パターンの被エッチング膜を精度よく形成することができ、しかも生産性のよいドライエッチングによるパターンの形成方法を提供するものである。

#### 〔発明の実施例〕

第2図(A)~(D)はフォトマスクの製造に適用した

この発明の一実施例の主要段階における状態を示す断面図である。

図において、第1図に示した符号と同一符号は同等部分を示す。

まず、第2図(A)に示すように、従来例の第1図(A)に示した段階と同様に、ガラス基板(1)の主面上にこの実施例での被エッチング膜であるCr膜(2)およびこの実施例でのレジスト膜であるレジストOEBR-100膜(3)を順次形成したのちに、ベーキングを行う。

次に、第2図(B)に示すように、従来例の第1図(B)に示した段階と同様に、Cr膜(2)の所定パターンに形成される部分に対応するレジストOEBR-100膜(3)の部分に図示矢印の方向から $5 \times 10^{-6}$  C/cm<sup>2</sup>程度のドーズ量の電子ビームを照射する。

次に、第2図(C)に示すように、従来例の第1図(C)に示した段階と同様に、MEK 6量に対してエタノール1量の割合で混合した現像液を用いてレジストOEBR-100膜(3)の電子ビームが照射されていない部分を除去してCr膜(2)の膜面上に上記所定

パターンを有するレジストOEBR-100膜(3a)を残す。次いで、レジストOEBR-100膜(3a)をリンスし乾燥する。

次に、第2図(D)に示すように、レジストOEBR-100膜(3a)をマスクとして、O<sub>2</sub>、この実施例での有機塩素系ハロカーボンであるCCl<sub>4</sub>およびこの実施例での有機フッ素系ハロカーボンである四フッ化炭素(CF<sub>4</sub>)を体積比19(O<sub>2</sub>):5(CCl<sub>4</sub>):3(CF<sub>4</sub>)で混合した混合ガスのプラズマによるエッチングをCr膜(2)に施してレジストOEBR-100膜(3a)の下に上記所定パターンを有するCr膜(2a)を形成する。このとき、このO<sub>2</sub>、CCl<sub>4</sub>およびCF<sub>4</sub>の混合ガスの圧力は0.2Torr程度に設定されており、ガラス基板(1)の温度は20℃程度に設定されている。

このようなO<sub>2</sub>、CCl<sub>4</sub>およびCF<sub>4</sub>の体積比19:5:3の混合ガスのプラズマによるCr膜(2)へのエッチング速度は、従来例におけるO<sub>2</sub>およびCCl<sub>4</sub>の体積比19:5の混合ガスのプラズマによるエッチング速度より大きいことが発明者らの研究によつ

て判明した。

第3図は発明者らの研究によるO<sub>2</sub>およびCCl<sub>4</sub>の体積比19:5の混合ガスにCF<sub>4</sub>を添加した場合におけるCr膜へのエッチング速度とCF<sub>4</sub>の添加量との関係の一例を示す図である。

図において、縦軸はCr膜(2)へのエッチング速度(単位Å/min.)を示し、横軸はCF<sub>4</sub>の添加量{CF<sub>4</sub>/(O<sub>2</sub>+CCl<sub>4</sub>+CF<sub>4</sub>)}(単位%)を示す。なお、O<sub>2</sub>、CCl<sub>4</sub>およびCF<sub>4</sub>の混合ガスの圧力は0.2Torrに設定され、ガラス基板(1)の温度は20℃に設定されている。

第3図に示すように、従来例におけるO<sub>2</sub>およびCCl<sub>4</sub>の体積比19:5の混合ガスの場合にはCr膜(2)へのエッチング速度が30Å/min.程度であるが、この混合ガスに10%程度のCF<sub>4</sub>を添加した場合、すなわちO<sub>2</sub>、CCl<sub>4</sub>およびCF<sub>4</sub>の体積比19:5:3の混合ガスの場合にはCr膜(2)へのエッチング速度が50Å/min.の最大値になり、CF<sub>4</sub>の添加量が10%程度以上になる場合にはCr膜(2)へのエッチング速度が急激に低下する。

このような現象は、O<sub>2</sub>、CCl<sub>4</sub>およびCF<sub>4</sub>の混合ガスのプラズマ中における酸素ラジカルO<sup>•</sup>および塩素ラジカルCl<sup>•</sup>の生成が、CF<sub>4</sub>の添加量が10%程度以内ではCF<sub>4</sub>の添加によつて増大され、CF<sub>4</sub>の添加量が10%程度以上では逆にCF<sub>4</sub>の添加によつて妨害されることによつて生ずるものと考えられる。

また、ガラス基板(1)の温度が20℃から60℃に上昇すれば、Cr膜(2)へのエッチング速度の最大値が50Å/min.から70Å/min.に向上することも判明した。

このように、Cr膜(2)へのエッチング速度が従来例における30Å/min.から50Å/min.に向上することによつて、600Å程度の膜厚を有するCr膜(2)をエッチングするに要する時間が従来例における20分から12分に減少し、レジストOEBR-100膜(3a)の膜べりが500Å程度のわずかなものとなる。

最後に、第2図(E)に示すように、従来例の第1図(E)に示した段階と同様に、レジストOEBR-100膜(3a)を除去すると、ガラス基板(1)の主面上に

上記所定パターンを有するCr膜(2a)が形成されたこの実施例の方法になるフォトマスクが得られる。

以上のよう、この実施例の方法では、 $O_2$ 、 $CCl_4$ および $CF_4$ の体積比19:5:3の混合ガスのプラズマによるCr膜(2)へのエッチング速度が従来例における $O_2$ および $CCl_4$ の体積比19:5の混合ガスのプラズマによるCr膜(2)へのエッチング速度より大きいので、Cr膜(2)へのエッチング時間が従来例におけるCr膜(2)へのエッチング時間より短くなる。従つて、レジストOEBR-100膜(3a)の膜厚が従来例におけるレジストOEBR-100膜(3a)の膜厚より少なくなり、微細パターンのCr膜(2a)を精度よく形成することができ、しかも生産性の向上を図ることができる。

この実施例では、ガラス基板(1)の主面上に形成されたCr膜(2)について述べたが、これに限らず、半導体基板などのその他の基板の主面上に形成され酸素ラジカルおよび塩素ラジカルとの反応によつてエッチング可能な材料からなる被エッチング

膜についてもこの実施例と同様の効果がある。

また、この実施例では、レジストOEBR-100膜(3a)を用いる場合について述べたが、これに限らず、フォトリジスト膜などのその他のレジスト膜を用いる場合でもこの実施例と同様の効果がある。

なお、この実施例では、 $O_2$ および $CCl_4$ の混合ガスに $CF_4$ の所定量を添加する場合について述べたが、この発明はこれに限らず、 $O_2$ と $CCl_4F_2$ 、 $CCl_4F$ 、 $CO_2F_2$ などの有機塩素系ハロカーボンとの混合ガスに $O_2F_2$ 、 $O_3F_2$ 、 $CHF_3$ 、 $CBrF_3$ などの有機フッ素系ハロカーボンの所定量を添加する場合にも適用することができる。

#### 〔発明の効果〕

以上、説明したように、この発明のドライエッチングによるパターンの形成方法では、基板の主面上に形成され酸素ラジカルおよび塩素ラジカルとの反応によつてエッチング可能な材料からなる被エッチングの所定パターンの部分の表面上にレジスト膜を形成し、このレジスト膜をマスクとし

て被エッチング膜に酸素および有機塩素系ハロカーボンの混合ガスのプラズマ中におけるエッチングを施し、上記所定パターンを有する被エッチング膜を形成する方法において、酸素および有機塩素系ハロカーボンの混合ガスに所定量の有機フッ素系ハロカーボンを添加するので、所定量の有機フッ素系ハロカーボンを添加した酸素および有機塩素系ハロカーボンの混合ガスのプラズマによる被エッチング膜へのエッチング速度が有機フッ素系ハロカーボンを添加しない酸素および有機塩素系ハロカーボンの混合ガスのプラズマによる被エッチング膜へのエッチング速度より大きくなる。従つて、有機フッ素系ハロカーボンを添加した酸素および有機塩素系ハロカーボンの混合ガスのプラズマによる被エッチング膜へのエッチング時間が有機フッ素系ハロカーボンを添加しない酸素および有機塩素系ハロカーボンの混合ガスのプラズマによる被エッチング膜へのエッチング時間より短くなるので、レジスト膜の膜厚が少なくなり、微細パターンの被エッチング膜を精度よく形

成することができ、しかも生産性の向上を図ることができる。

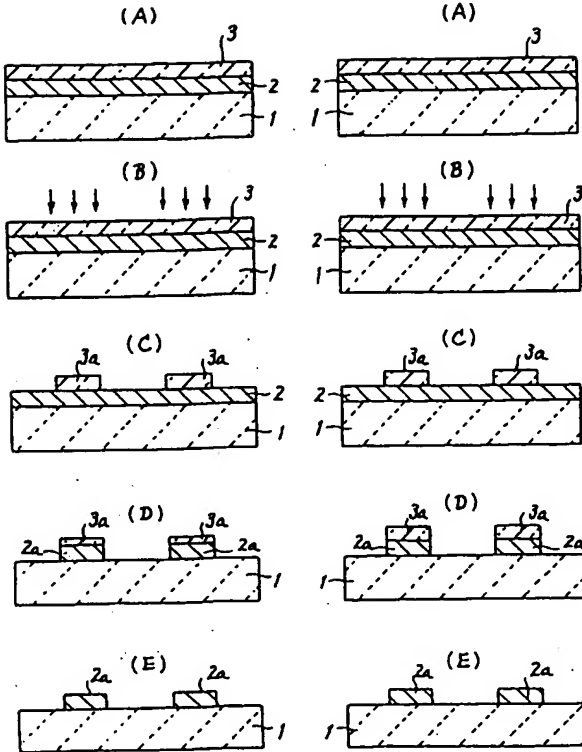
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はフォトマスクの従来の製造方法の一例の主要段階における状態を順次示す断面図、第2図はフォトマスクの製造に適用したこの発明の一実施例の主要段階における状態を順次示す断面図、第3図は発明者らの研究による $O_2$ および $CCl_4$ の体積比19:5の混合ガスに $CF_4$ を添加した場合におけるCr膜へのエッチング速度と $CF_4$ の添加量との関係の一例を示す図である。

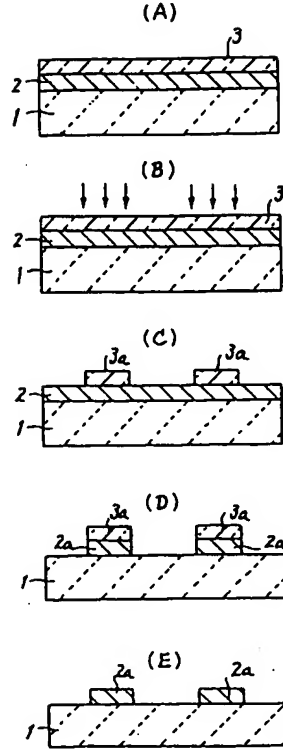
図において、(1)はガラス基板(基板)、(2)はCr膜(被エッチング膜)、(2a)はCr膜(2)へのエッチングによつて形成され所定パターンを有するCr膜(被エッチング膜へのエッチングによつて形成され所定パターンを有する被エッチング膜)、(3a)は所定パターンを有するレジストOEBR-100膜(所定パターンを有するレジスト膜)である。

なお、図中同一符号はそれぞれ同一または相当部分を示す。

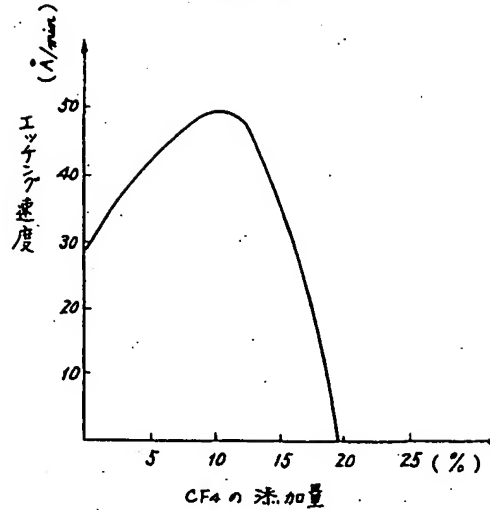
第 1 図



第 2 図



第 3 図



手続補正書(自発)

59 8 27

昭和 年 月 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭 59-077023 号
2. 発明の名称 ドライエッチングによるパターンの形成方法
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
名 称 (601) 三菱電機株式会社  
代表者 片山 仁 八 郎
4. 代 理 人  
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
三菱電機株式会社内  
氏 名 (7375) 弁護士 大 岩 増 雄  
(特許先 03(213)3421特許部)

## 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 6. 補正の内容

- (1) 明細書の第3頁第17行に「クローン(C)α」とあるのを「クローンCα」と訂正する。
- (2) 同、第3頁第19行～第20行に「メチルエチルケトン(MDK)」とあるのを「メチルエチルケトン(MEK)」と訂正する。

以 上

特 記  
59. 8. 29  
大 平